

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. November 2001 (01.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/81529 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C11D 11/00**,
1/66, 3/20, 17/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/04084

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. April 2001 (10.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 19 405.2 19. April 2000 (19.04.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **COGNIS DEUTSCHLAND GMBH** [DE/DE];
Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ESKUCHEN, Rainer**
[DE/DE]; Alt Langenfeld 42, 40764 Langenfeld (DE).
GUTSCHE, Bernhard [DE/DE]; Kalstert 96, 40724

Hilden (DE). **WEUTHEN, Manfred** [DE/DE]; Louveci-
ennenstrasse 33, 40764 Langenfeld (DE). **KISCHKEL,**
Ditmar [DE/DE]; Schwanenstrasse 20, 440789 Monheim
(DE). **MICHEL, Tycho** [DE/DE]; Am Bendenbusch 11,
40764 Langenfeld (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, CN, JP, KR, NZ,
US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.



WO 01/81529 A1

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF DETERGENT GRANULES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASCHMITTELGRANULATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of waterless detergent granules, wherein technical mixtures of alkyl and/or alkenyloligoglycosides and fatty alcohols are reduced to a residual fatty alcohol content of 30 wt. % maximum, and the resulting melt is mixed with detergent additives in a mixer.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreien Waschmittelgranulaten, bei dem man technische Mischungen von Alkyl- und/oder Akenyloligoglykosiden und Fettalkoholen auf einen Restfettalkoholgehalt von maximal 30 Gew.-% reduziert, und die resultierende Schmelze in einem Mischer mit Waschmittelzusatzstoffen vermischt.

Verfahren zur Herstellung von Waschmittelgranulaten

5

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der festen Waschmittel und betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von festen, wasserfreien Waschmittelgranulaten auf Basis von Zuckertensiden.

10

Stand der Technik

Alkyloligoglucoside stellen wichtige Waschmitteltenside dar, da sie als nichtionische Verbindungen mit einer Vielzahl von weiteren Inhaltsstoffen kompatibel sind, jedoch ein Schaum- und Reinigungsvermögen zeigen, welches viel mehr dem von anionischen Tensiden gleicht. Zu ihrer Herstellung geht man von Glucose und Fettalkohol aus, die in Gegenwart saurer Katalysatoren acetalisiert werden. Zur Verlagerung des Reaktionsgleichgewichtes wird der Fettalkohol in der Regel in erheblichem Überschuß eingesetzt, was zur Folge hat, dass die resultierenden Glucoside anschließend mit hohem technischen Aufwand von nicht umgesetztem Alkohol befreit werden müssen, ehe sie dann als wäßrige Pasten in den Handel gelangen. Für die Herstellung von festen Waschmittel, vor allem von Extrudaten, Schwerpulvern und seit neustem auch für Tabletten, werden Alkyloligoglucoside jedoch zunehmend in festen Anbietungsformen gewünscht.

25

Gegenstand der internationalen Patentanmeldung **WO 97/03165** (Henkel) ist ein Verfahren, bei dem man wäßrige Alkyloligoglucosidpasten in der Wirbelschicht trocknet. Aus der **WO 97/10324** (Henkel) ist ein ähnliches Verfahren bekannt, bei dem die Trocknung und gleichzeitige Granulierung in einem VRV-Trockner vorgenommen wird. Der Stand der Technik geht damit von wäßrigen Pasten aus, d.h. die einschlägigen Verfahren setzen an einem Punkt ein, bis zu dem schon erheblicher Aufwand zur Abtrennung des nicht umgesetzten Fettalkohols betrieben worden ist; dementsprechend sind die Produkte in der Herstellung sehr teuer.

30

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat demnach darin bestanden, ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreien Waschmittelgranulaten mit einem hohen Gehalt an Alk(en)yl-oligoglykosiden zur Verfügung zu stellen, welches frei von den geschilderten

35

Nachteilen ist, d.h. an einem möglichst frühen Punkt der Herstellung der Glykoside anknüpft und so den technischen Aufwand und die Herstellkosten für die Granulate minimiert.

5

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreien Waschmittelgranulaten, bei dem man technische Mischungen von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden und Fettalkoholen auf einen Restfettalkoholgehalt von maximal 30 Gew.-% reduziert, und die resultierende Schmelze in einem Mischer oder Extruder mit Waschmittelzusatzstoffen vermischt.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich stabile, rieselfähige und wasserfreie Granulate mit hohem Gehalt an Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden für den Einsatz im Waschmittelsektor auf einfache und kostengünstige Weise erhalten lassen, indem man die technischen Ausgangsgemische aus der Acetalisierung partiell bis unter eine kritische Grenze von 30 Gew.-% von Fettalkohol befreit und diese Zwischenprodukte dann in einfacher Weise mit Waschmittelzusatzstoffen, wie beispielsweise Buildern oder Sprengmitteln vermischt. Die im Granulat enthaltene Menge Fettalkohol beeinträchtigt weder die Stabilität des Granulats noch erweist sie sich in den Endformulierungen als nachteilig. Es konnte sogar beobachtet werden, dass der Fettalkoholgehalt sich vorteilhaft auf die Rieselfähigkeit der Granulate sowie deren Tendenz zur Wasseraufnahme auswirkt.

25

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel **(I)** folgen,

30



35

in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten

werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften **EP-A1 0301298** und **WO 90/03977** verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5
oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl-
und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside. Die
Indexzahl p in der allgemeinen Formel (**I**) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die
Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10.
Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem
die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglyko-
sid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl
darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren
Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht
sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisie-
rungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugs-
weise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalko-
hol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mi-
schungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethy-
estern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese
erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8-C_{10} (DP = 1 bis
3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8-C_{18} -Kokosfett-
alkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt
sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxoalkohole (DP = 1
bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit
12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind
Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isoste-
arylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleyl-
alkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemi-
sche, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligo-
glucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Fettalkohole

Unter Fettalkoholen sind primäre aliphatische Alkohole der Formel **(II)** zu verstehen,



in der R² für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol.

Obschon es natürlich möglich ist, entsprechende Vorprodukte durch Vermischen von Alkyloligoglucosiden und Fettalkoholen herzustellen – in diesem Fall könnten Produkte mit unterschiedlichen Alkylresten hergestellt werden – ist es im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens selbstverständlich bevorzugt, technische Synthesegemische einzusetzen, d.h. die beiden Reste R¹ im Glucosid und R² im Fettalkohol sind dann identisch. Üblicherweise werden solche technischen Gemische eingesetzt, welche die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und die Fettalkohole im Gewichtsverhältnis 50 : 50 bis 10 : 90, vorzugsweise 40 : 60 bis 20 : 80 und insbesondere 35 : 65 bis 40 : 70 enthalten.

30 Abreicherung

Da der Fettalkohol nichts zum Waschergebnis beiträgt ist es aus ökonomischen Gründen wünschenswert, seinen Gehalt möglichst niedrig zu halten. Ein sehr niedriger Fettalkoholgehalt bedeutet jedoch einen hohen Energieeinsatz für die Verdampfung, was das Verfahren dann auf der anderen Seite ökonomisch belasten würde. Des weiteren muß man berücksichtigen, dass die Glykoside temperaturempfindlich sind, also eine schonende und damit technisch aufwendige Abtrennung erforderlich wäre. Umgekehrt bietet

somit ein höherer Fettalkoholgehalt einen gewissen ökonomischen Vorteil, da man die Abtrennung mit geringerem Aufwand betreiben kann. Dieser Parameter wird jedoch dadurch wieder begrenzt, dass die meisten Waschmittelrezepturen Tensidgranulate mit einem Fettalkoholgehalt oberhalb von 30 Gew.-% nicht tolerieren; höhere Alkoholgehalte destabilisieren zudem das Granulat. Aus diesem Grunde stellt die Abreicherung des Fettalkohols aus den technischen Gemischen stets einen Kompromiß zwischen den genannten Parametern dar.

Die eigentliche Abreicherung ist aus technischer Sicht weniger kritisch, d.h. unter Berücksichtigung der bekannt geringen Temperaturbelastbarkeit von Zuckertensiden (Gefahr der Karamelisierung) kommen alle Verdampfertypen in Betracht, die diesem Umstand Rechnung tragen, vorzugsweise jedoch Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer oder Kurzwegverdampfer sowie – falls erforderlich – beliebige Kombinationen dieser Bauteile. Die Abreicherung kann dann in an sich bekannter Weise beispielsweise bei Temperaturen im Bereich von 110 bis 160 °C und verminderten Drücken von 0,1 bis 10 mbar erfolgen.

Waschmittelzusatzstoffe

Zur Herstellung der Waschmittelgranulate werden die abgereicherten Glykosid-Fettalkohol-Gemische unmittelbar nach Verlassen des Verdampfers, d.h. noch in geschmolzenem Zustand mit typischen Waschmittelzusatzstoffen versetzt, bei denen es sich beispielsweise um Builder, Co-Builder, öl- und fettlösende Substanzen, Bleichmittel, Bleichmittelaktivatoren, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Polymere, Entschäumer, Sprengmittel, Duftstoffe und/oder anorganische Salze handeln kann.

Builder

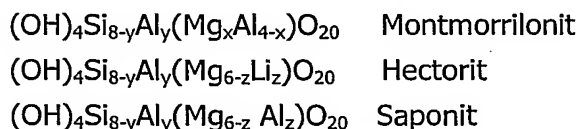
Der als Waschmittelbuilder häufig eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP^(R) (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P wie auch Y. Von besonderem Interesse ist auch ein kokristallisiertes Natrium/Kalium-Aluminiumsilicat aus Zeolith A und Zeolith X, welches als VEGOBOND AX[®] (Handelsprodukt der Firma Condea Augusta S.p.A.) im Handel erhältlich ist. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes

Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, dass der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

10

Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel NaMSi_xO_{2x+1}·yH₂O, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP 0164514 A1** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilicate Na₂Si₂O₅·yH₂O bevorzugt, wobei β-Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO 91/08171** beschrieben ist. Weitere geeignete Schichtsilicate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen **DE 2334899 A1**, **EP 0026529 A1** und **DE 3526405 A1** bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schichtsilicate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z.B. solche der allgemeinen Formeln

25



30

mit x = 0 bis 4, y = 0 bis 2, z = 0 bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilicate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilicate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkalitionen, insbesondere Na⁺ und Ca²⁺ enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilicate sind beispielsweise aus **US 3,966,629**, **US 4,062,647**, **EP 0026529 A1** und **EP 0028432 A1** bekannt. Vor-

35

zugsweise werden Schichtsilicate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

5 Zu den bevorzugten Buildersubstanzen gehören auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen
10 worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, dass die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch
15 sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, dass die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silicate,
20 welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung **DE 4400024 A1** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundingierte amorphe Silicate und übertrocknete röntgenamorphe Silicate.

25 Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

30

Co-BUILDER

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen, die als Co-BUILDER in Frage kommen, sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen
35 Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind

die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Glucosäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500 000. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2 000 bis 30 000. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung GB **9419091 A1** beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen **EP 0232202 A1**, **EP 0427349 A1**, **EP 0472042 A1** und **EP 0542496 A1** sowie den internationalen Patentanmeldungen **WO 92/18542**, **WO 93/08251**, **WO 93/16110**, **WO 94/28030**, **WO 95/07303**, **WO 95/12619** und **WO 95/20608** bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung **DE 19600018 A1**. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften **US 4,524,009**, **US 4,639,325**, in der europäischen Patentanmeldung **EP 0150930 A1** und der japanischen Patentanmeldung **JP 93/339896** beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhalti-

gen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%. Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei
5 Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung **WO 95/20029** beschrieben.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150 000 (auf Säure bezogen und jeweils gemessen gegen Polystyrolsulfonsäure). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative
10 Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5 000 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 120 000 und insbesondere 50 000 bis 100 000 (jeweils gemessen gegen Polystyrolsulfonsäure). Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind. Granulare Polymere werden zumeist nachträglich zu einem oder mehreren Basisgranulaten zugemischt. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der **DE 4300772 A1** als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der **DE 4221381 C2** als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure
15 sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen **DE 4303320 A1** und **DE 4417734 A1** beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/ Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen. Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu
20 nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung **EP**
35 **0280223 A1** beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Öl- und fettlösende Stoffe

- 5 Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der
- 10 Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolverphthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Bleichmittel und Bleichaktivatoren

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% und insbesondere bis 30 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenhdiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen **DE 19616693 A1** und **DE 19616767 A1** bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung **EP 0525239 A1** beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen **WO 94/27970**, **WO 94/28102**, **WO 94/28103**, **WO 95/00626**, **WO 95/14759** und **WO 95/17498** bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19616769 A1** bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung **DE 19616770** sowie der internationalen Patentanmeldung **WO 95/14075** beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 4443177 A1** bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vor-

zugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften **EP 0446982 B1** und **EP 0453 003 B1** bekannten Sulfonylamine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19529905 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620267 A1** bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19536082 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 19605688 A1** beschriebenen Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620411 A1** bekannten Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 4416438 A1** beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Kobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung **EP 0272030 A1** beschriebenen Kobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung **EP 0693550 A1** bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift **EP 0392592 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift **EP 0443651 B1** oder den europäischen Patentanmeldungen **EP 0458397 A1**, **EP 0458398 A1**, **EP 0549271 A1**, **EP 0549272 A1**, **EP 0544490 A1** und **EP 0544519 A1** beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19613103 A1** und der internationalen Patentanmeldung **WO 95/27775** bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, können ebenfalls eingesetzt werden.

30 Enzyme und Enzymstabilisatoren

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen, wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen, und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glyko-

syhydrolasen können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen können die Mittel weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

35 Vergrauungsinhibitoren

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

15

Optische Aufheller

Die Granulate können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Polymere

Als schmutzabweisende Polymere ("soil repellants") kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d.h., der Ethoxylierungsgrad der Polyethylenglycolgruppenhaltigen Polymere kann ca. 15 bis 100

betragen. Die Polymeren zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen. Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymeren, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht des Polymeren von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).

Entschäumer

Als Entschäumer können wachsartige Verbindungen eingesetzt werden. Als "wachsartig" werden solche Verbindungen verstanden, die einen Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck über 25 °C (Raumtemperatur), vorzugsweise über 50 °C und insbesondere über 70 °C aufweisen. Die wachsartigen Entschäumersubstanzen sind in Wasser praktisch nicht löslich, d.h. bei 20 °C weisen sie in 100 g Wasser eine Löslichkeit unter 0,1 Gew.-% auf. Prinzipiell können alle aus dem Stand der Technik bekannten wachsartigen Entschäumersubstanzen enthalten sein. Geeignete wachsartige Verbindungen sind beispielsweise Bisamide, Fettalkohole, Fettsäuren, Carbonsäureester von ein- und mehrwertigen Alkoholen sowie Paraffinwachse oder Mischungen derselben. Alternativ können natürlich auch die für diesen Zweck bekannten Silikonverbindungen eingesetzt werden.

Geeignete Paraffinwachse stellen im allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise seinen Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in **"The Analyst" 87 (1962), 420**, beschrieben, und/oder seinen Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Paraffin durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Dabei sind bei Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungspunkt unter 25 °C, erfindungsgemäß nicht brauchbar. Zu den Weichwachsen, die einen Schmelzpunkt im Bereich von 35 bis 50 °C aufweisen, zählen vorzugsweise der Gruppe der Petrolate und deren Hydrierprodukte. Sie setzen sich aus mikrokristallinen Paraffinen und bis zu 70 Gew.-% Öl zusammen, besitzen eine salbenartige bis plastisch feste Konsistenz und stellen bitumenfreie Rückstände aus der Erdölverarbeitung dar. Besonders bevorzugt sind Destillationsrückstände (Petrolatumstock) bestimmter paraffinbasischer und gemischtbasischer Rohöle, die zu

Vaseline weiterverarbeitet werden. Vorzugsweise handelt es sich weiterhin um aus Destillationsrückständen paraffin- und gemischtbasischer Rohöle und Zylinderöldestillate mittels Lösungsmittel abgeschiedene bitumenfreie, öartige bis feste Kohlenwasserstoffe. Sie sind von halbfester, zügiger, klebriger bis plastisch-fester Konsistenz und besitzen

5 Schmelzpunkte zwischen 50 und 70 °C. Diese Petrolate stellen die wichtigste Ausgangsbasis für die Herstellung von Mikrowachsen dar. Weiterhin geeignet sind die aus hochviskosen, paraffinhaltigen Schmieröldestillaten bei der Entparaffinierung abgeschiedenen festen Kohlenwasserstoffen mit Schmelzpunkten zwischen 63 und 79 °C. Bei diesen Petrolaten handelt es sich um Gemische aus mikrokristallinen Wachsen und hochschmel-

10 zenden n-Paraffinen. Eingesetzt werden können beispielsweise die aus **EP 0309931 A1** bekannten Paraffinwachsgemische aus beispielsweise 26 Gew.-% bis 49 Gew.-% mikrokristallinem Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 62 °C bis 90 °C, 20 Gew.-% bis 49 Gew.-% Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 42 °C bis 56 °C und 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Weichparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 35 °C bis 40

15 °C. Vorzugsweise werden Paraffine bzw. Paraffingemische verwendet, die im Bereich von 30 °C bis 90 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, dass auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt dieser Flüssiganteil so niedrig wie möglich und fehlt vorzugsweise ganz. So weisen besonders be-

20 vorzugte Paraffinwachsgemische bei 30 °C einen Flüssiganteil von unter 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bei 40 °C einen Flüssiganteil von unter 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bei 60 °C einen Flüssiganteil von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere von 40 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bei 80 °C einen Flüssiganteil von 80 Gew.-%

25 bis 100 Gew.-%, und bei 90 °C einen Flüssiganteil von 100 Gew.-% auf. Die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachses erreicht wird, liegt bei besonders bevorzugten Paraffinwachsgemischen noch unter 85 °C, insbesondere bei 75 °C bis 82 °C. Bei den Paraffinwachsen kann es sich um Petrolatum, mikrokristalline Wachse bzw. hydrierte oder partiell hydrierte Paraffinwachse handeln.

30

Geeignete Bisamide als Entschäumer sind solche, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkylendiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise ge-

35 härteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethyldiamin, Pentamethyldiamin, Hexamethyldiamin, p-Phenylendiamin und Toluylendiamin. Bevorzugte

Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethyldiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bismyristoylethyldiamin, Bispalmitoylethyldiamin, Bisstearoylethyldiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethyldiamins.

- 5 Geeignete Carbonsäureester als Entschäumer leiten sich von Carbonsäuren mit 12 bis 28 Kohlenstoffatomen ab. Insbesondere handelt es sich um Ester von Behensäure, Stearinsäure, Hydroxystearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und/oder Laurinsäure. Der Alkoholteil des Carbonsäureesters enthält einen ein- oder mehrwertigen Alkohol mit 1 bis 28 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette. Beispiele von geeigneten Alkoholen sind Behenylalkohol, Arachidylalkohol, Kokosalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Oleylalkohol und Laurylalkohol sowie Ethylenglykol, Glycerin, Polyvinylalkohol, Saccharose, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbitan und/oder Sorbit. Bevorzugte Ester sind solche von Ethylenglykol, Glycerin und Sorbitan, wobei der Säureteil des Esters insbesondere aus Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure oder Myristinsäure ausgewählt wird. In Frage kommende Ester mehrwertiger Alkohole sind beispielsweise Xylitmonopalmitat, Pentarythritmonostearat, Glycerinmonostearat, Ethylenglykolmonostearat und Sorbitanmonostearat, Sorbitanpalmitat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitandilaurat, Sorbitandistearat, Sorbitandibehenat, Sorbitandioleat sowie gemischte Talgalkylsorbitanmono- und -diester. Brauchbare Glycerinester sind die Mono-, Di- oder Triester von Glycerin und genannten Carbonsäuren, wobei die Mono- oder Diester bevorzugt sind. Glycerinmonostearat, Glycerinmonooleat, Glycerinmonopalmitat, Glycerinmonobehenat und Glycerindistearat sind Beispiele hierfür. Beispiele für geeignete natürliche Ester als Entschäumer sind Bienenwachs, das hauptsächlich aus den Estern $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COO}(\text{CH}_2)_{27}\text{CH}_3$ und $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COO}(\text{CH}_2)_{25}\text{CH}_3$ besteht, und Carnaubawachs, das ein Gemisch von Carnaubasäurealkylestern, oft in Kombination mit geringen Anteilen freier Carnaubasäure, weiteren langkettigen Säuren, hochmolekularen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, ist.

- 30 Geeignete Carbonsäuren als weitere Entschäumerverbindung sind insbesondere Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten bzw. gegebenenfalls gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Bevorzugt sind gesättigte Fettsäuren mit 12 bis 22, insbesondere 18 bis 22 C-Atomen. In gleicher Weise können die entsprechenden Fettalkohole gleicher C-Kettenlänge eingesetzt werden.

- 35 Weiterhin können zusätzlich Dialkylether als Entschäumer enthalten sein. Die Ether können asymmetrisch oder aber symmetrisch aufgebaut sein, d.h. zwei gleiche oder ver-

schiedene Alkylketten, vorzugsweise mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten. Typische Beispiele sind Di-n-octylether, Di-i-octylether und Di-n-stearylether, insbesondere geeignet sind Dialkylether, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen.

5

Weitere geeignete Entschäumerverbindungen sind Fettketone, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Zu ihrer Herstellung geht man beispielsweise von Carbonsäuremagnesiumsalzen aus, die bei Temperaturen oberhalb von 300 °C unter Abspaltung von Kohlendioxid und Wasser pyrolysiert werden, beispielsweise gemäß der deutschen Offenlegungsschrift **DE 2553900 OS**. Geeignete Fettketone sind solche, die durch Pyrolyse der Magnesiumsalze von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselininsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure hergestellt werden.

15

Weitere geeignete Entschäumer sind Fettsäurepolyethylenglykolester, die vorzugsweise durch basisch homogen katalysierte Anlagerung von Ethylenoxid an Fettsäuren erhalten werden. Insbesondere erfolgt die Anlagerung von Ethylenoxid an die Fettsäuren in Gegenwart von Alkanolaminen als Katalysatoren. Der Einsatz von Alkanolaminen, speziell Triethanolamin, führt zu einer äußerst selektiven Ethoxylierung der Fettsäuren, insbesondere dann, wenn es darum geht, niedrig ethoxylierte Verbindungen herzustellen. Innerhalb der Gruppe der Fettsäurepolyethylenglykolester werden solche bevorzugt, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen .

20

Innerhalb der Gruppe der wachsartigen Entschäumer werden besonders bevorzugt die beschriebenen Paraffinwachse alleine als wachsartige Entschäumer eingesetzt oder in Mischung mit einem der anderen wachsartigen Entschäumer, wobei der Anteil der Paraffinwachse in der Mischung vorzugsweise über 50 Gew.-% - bezogen auf wachsartige Entschäumermischung - ausmacht. Die Paraffinwachse können bei Bedarf auf Träger aufgebracht sein. Als Trägermaterial sind alle bekannten anorganischen und/oder organischen Trägermaterialien geeignet. Beispiele für typische anorganische Trägermaterialien sind Alkalicarbonate, Alumosilicate, wasserlösliche Schichtsilicate, Alkalisilicate, Alkalisulfate, beispielsweise Natriumsulfat, und Alkaliphosphate. Bei den Alkalisilicaten handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit einem Molverhältnis Alkalioxid zu SiO₂ von 1 : 1,5 bis 1 : 3,5. Die Verwendung derartiger Silicate resultiert in besonders guten Korneigenschaften, insbesondere hoher Abriebsstabilität und dennoch hoher Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser. Zu den als Trägermaterial bezeichneten

30

35

Alumosilicaten gehören insbesondere die Zeolithe, beispielsweise Zeolith NaA und NaX. Zu den als wasserlöslichen Schichtsilicaten bezeichneten Verbindungen gehören beispielsweise amorphes oder kristallines Wasserglas. Weiterhin können Silicate Verwendung finden, welche unter der Bezeichnung Aerosil® oder Sipernat® im Handel sind.

5 Als organische Trägermaterialien kommen zum Beispiel filmbildende Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Poly(meth)acrylate, Polycarboxylate, Cel-

lulosederivate und Stärke in Frage. Brauchbare Celluloseether sind insbesondere Alkali-

carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und soge-

10 nannte Cellulosemischether, wie zum Beispiel Methylhydroxyethylcellulose und Methyl-

hydroxypropylcellulose, sowie deren Mischungen. Besonders geeignete Mischungen sind

aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose zusammengesetzt, wobei die

Carboxymethylcellulose üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxy-

methylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit und die Methylcellulose einen Substitu-

15 tionsgrad von 1,2 bis 2 Methylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit aufweist. Die Gemi-

sche enthalten vorzugsweise Alkalicarboxymethylcellulose und nichtionischen Cellulo-

seether in Gewichtsverhältnissen von 80 : 20 bis 40 : 60, insbesondere von 75 : 25 bis

50 : 50. Als Träger ist auch native Stärke geeignet, die aus Amylose und Amylopectin

aufgebaut ist. Als native Stärke wird Stärke bezeichnet, wie sie als Extrakt aus natürli-

20 chen Quellen zugänglich ist, beispielsweise aus Reis, Kartoffeln, Mais und Weizen. Native

Stärke ist ein handelsübliches Produkt und damit leicht zugänglich. Als Trägermaterialien

können einzeln oder mehrere der vorstehend genannten Verbindungen eingesetzt wer-

den, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Alkalicarbonate, Alkalisulfate, Alka-

liphosphate, Zeolithe, wasserlösliche Schichtsilicate, Alkalisilicate, Polycarboxylate, Cel-

luloseether, Polyacrylat/Polymethacrylat und Stärke. Besonders geeignet sind Mischun-

25 gen von Alkalicarbonaten, insbesondere Natriumcarbonat, Alkalisilicaten, insbesondere

Natriumsilicat, Alkalisulfaten, insbesondere Natriumsulfat und Zeolithen.

Geeignete Silicone sind übliche Organopolysiloxane, die einen Gehalt an feinteiliger Kie-

selsäure, die wiederum auch silaniert sein kann, aufweisen können. Derartige Organo-

30 polysiloxane sind beispielsweise in der Europäischen Patentanmeldung **EP 0496510 A1**

beschrieben. Besonders bevorzugt sind Polydiorganosiloxane und insbesondere Polydi-

methylsiloxane, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. Geeignete Polydiorganosi-

loxane weisen eine nahezu lineare Kette auf und weisen einen Oligomerisierungsgrad

von 40 bis 1500 auf. Beispiele für geeignete Substituenten sind Methyl, Ethyl, Propyl,

35 Isobutyl, tert. Butyl und Phenyl. Weiterhin geeignet sind amino-, fettsäure-, alkohol-,

polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die

bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin

geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. In der Regel enthalten die Silicone im allgemeinen und die Polydiorganosiloxane im besonderen feinteilige Kieselsäure, die auch silaniert sein kann.

5 Insbesondere geeignet sind im Sinne der vorliegenden Erfindung kieselsäurehaltige Dimethylpolysiloxane. Vorteilhafterweise haben die Polydiorganosiloxane eine Viskosität nach Brookfield bei 25 °C (Spindel 1, 10 Upm) im Bereich von 5000 mPas bis 30 000 mPas, insbesondere von 15 000 bis 25 000 mPas. Vorzugsweise werden die Silicone in Form ihrer wäßrigen Emulsionen eingesetzt. In der Regel gibt man das Silicon zu vorge-

10 legtem Wasser unter Rühren. Falls gewünscht kann man zur Erhöhung der Viskosität der wäßrigen Siliconemulsionen Verdickungsmittel, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, zugeben. Diese können anorganischer und/oder organischer Natur sein, besonders bevorzugt werden nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose, Ethylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylhydroxybutylcellulose sowie anionische Carboxycellulose-Typen wie das Carboxymethylcellulose-Natriumsalz (Abkürzung CMC). Insbesondere geeignete Verdicker sind Mischungen von CMC zu nicht-ionischen Celluloseethern im Gewichtsverhältnis 80 : 20 bis 40 : 60, insbesondere 75 : 25 bis 60 : 40. In der Regel und besonders bei Zugabe der beschriebenen Verdickermischungen empfehlen sich Einsatzkonzentrationen von circa

20 0,5 bis 10, insbesondere von 2,0 bis 6 Gew.-% - berechnet als Verdickermischung und bezogen auf wäßrige Siliconemulsion. Die Gehalt an Siliconen der beschriebenen Art in den wäßrigen Emulsionen liegt vorteilhafterweise im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 40 Gew.-% - berechnet als Silicone und bezogen auf wäßrige Siliconemulsion. Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung erhalten die wäßrigen Siliconlösungen als Verdicker Stärke, die aus natürlichen Quellen zugänglich ist, beispielsweise aus Reis, Kartoffeln, Mais und Weizen. Die Stärke ist vorteilhafterweise in Mengen von 0,1 bis zu 50 Gew.-% - bezogen auf Silicon-Emulsion - enthalten und insbesondere in Mischung mit den schon beschriebenen Verdickermischungen aus Natrium-Carboxymethylcellulose und einem nichtionischen Celluloseether in den schon genannten

30 Mengen. Zur Herstellung der wäßrigen Siliconemulsionen geht man zweckmäßigerweise so vor, dass man die gegebenenfalls vorhandenen Verdickungsmittel in Wasser vorquellen läßt, bevor die Zugabe der Silicone erfolgt. Das Einarbeiten der Silicone erfolgt zweckmäßigerweise mit Hilfe wirksamer Rühr- und Mischungsvorrichtungen.

Sprengmittel

Die Granulate können des weiteren Spreng- oder Desintegrationsmittel enthalten. Hierunter sind Stoffe zu verstehen, die den Formkörpern zugegeben werden, um deren Zerfall beim Inkontaktbringen mit Wasser zu beschleunigen. Übersichten hierzu finden sich z.B. in **J.Pharm.Sci. 61 (1972), Römpp Chemilexikon, 9. Auflage, Band 6, S. 4440** sowie und **Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6. Auflage, 1987, S. 182-184)**. Diese Stoffe vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie gegebenenfalls quervernetztes Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginat oder Casein-Derivate. Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxylgruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulosederivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulosederivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Sprengmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist. Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch parti-

5 elle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert
10 die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind. Die Sprengmittel können im Formkörper makroskopisch betrachtet homogen verteilt vorliegen, mikroskopisch gesehen bilden sie jedoch herstellungsbedingt Zonen erhöhter Konzentration. Sprengmittel, die im Sinne der Erfindung zugegen sein können, wie z.B. Kollidon, Alginsäure und deren Alkalisalze, amorphe oder auch teilweise kristalline Schichtsilicate (Bentonite), Polyacrylate, Polyethylenglycole sind beispielsweise den Druckschriften **WO 98/40462** (Rettenmaier), **WO 98/55583** und **WO 98/55590** (Unilever) und **WO 98/40463**, **DE 19709991** und **DE 19710254** (Henkel) zu entnehmen. Auf die Lehre dieser Schriften wird ausdrücklich Bezug genommen.

15

Duftstoffe

20 Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den
25 Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkane mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl,
30 Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl. Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsge-

mäßen Granulate eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, welche die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Anorganische Salze

10

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Granulate sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silicate, normale Wassergläser, welche keine herausragenden Buildereigenschaften aufweisen, oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und/oder amorphes Alkalisilicat, vor allem Natriumsilicat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 1 bis 1 : 4,5, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,5, eingesetzt.

Vermischung

20

Die Vermischung der abgereicherten Glykosid/Fettalkoholschmelzen mit den weiteren Waschmittelinhaltsstoffen kann in an sich bekannter Weise kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Hierzu eignen sich beispielsweise Bauteile vom Typ Dreis-Konti-Ring-Schichtmischer K-TT, Hosokawa Turbulizer, Schugi-Flexomix, Schugi Extrud-O-Mix oder Eirisch-Mischer. Vorzugsweise gelangen jedoch Lödige-Mischer, z.B. vom Typ CB oder FKM, oder VRV-Trockner vom Typ Flash-Dryer zum Einsatz. Bei der Vermischung in einem der genannten Mischern wird in der Regel der Zusatzstoff vorgelegt und die Schmelze aufgesprüht, während man beim Flash-Dryer, der über drei unabhängig voneinander beheizbare Zonen verfügt, die Schmelze einträgt und dann kontinuierlich über einen Feststoffdosierer mit dem Zusatzstoff beaufschlagt. Dabei wird man die Zusatzstoffe in der Regel mit einer solchen Menge eindosieren, dass Granulate entstehen, welche 30 bis 60 Gew.-% und vorzugsweise 45 bis 55 Gew.-% Alkyl- oder Alkenyloligoglykoside entstehen.

Beispiele

Beispiel 1. Aus einem technischen C₁₂-C₁₄-Kokosalkyloligoglucosidgemisch mit einem Rest-Fettalkoholgehalt von 68 Gew.-% wurde mit Hilfe eines Dünnschichtverdampfers (Austauschfläche 0,3 m², Durchsatz 13,5 kg/h, Temperatur 137 °C, Betriebsdruck 1 mbar) der Alkoholgehalt bis auf 23,5 Gew.-% vermindert. Die resultierende hellgelbe Schmelze wurde zusammen mit Zeolith (Wessalith® P, Degussa, Zugabe über Feststoffdosierer, 5 kg/h) kontinuierlich in einen VRV-Trockner vom Typ Flash Dryer mit einer Wärmeaustauschfläche von 0,44 m² dosiert; die Temperaturen in den drei beheizenden Zonen betrugen 110, 60 und 20 °C. Es wurde ein rieselfähiges Granulat erhalten.

Beispiel 2. Aus einem technischen C₁₂-C₁₄-Kokosalkyloligoglucosidgemisch mit einem Rest-Fettalkoholgehalt von 68 Gew.-% wurde mit Hilfe eines Kurzwegverdampfers (Austauschfläche 4,3 dm², Durchsatz 2,2 kg/h, Temperatur 147 °C, Betriebsdruck 0,5 mbar) der Alkoholgehalt bis auf 10,6 Gew.-% vermindert. In einem 5-l-Lödigemischer mit Zerkacker wurden 600 g Cellulose (Technocell® 100) vorgelegt und 2 min bei maximaler Drehzahl vorgemischt. Anschließend wurden innerhalb von 3 min unter Verwendung des Zerkackers 257 g der zuvor gewonnenen Glucosid/Fettalkoholschmelze zudosiert und 30 s nachgemischt. Es wurde ein rieselfähiges Granulat erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wasserfreien Waschmittelgranulaten, bei dem man
5 technische Mischungen von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden und Fettalkoholen auf einen Restfettalkoholgehalt von maximal 30 Gew.-% reduziert, und die resultierende Schmelze in einem Mischer oder Extruder mit Waschmittelzusatzstoffen vermischt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside einsetzt, die der Formel **(I)** folgen,
- $R^1O-[G]_p$** **(I)**
- 15 in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.
- 20 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Fettalkohole einsetzt, die der Formel **(II)** folgen,
- R^2OH** **(II)**
- 25 in der R^2 für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht.
- 30 4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass man technische Gemische aus Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden der Formel **(I)** und Fettalkoholen der Formel **(II)** einsetzt, in denen die beiden Reste R^1 und R^2 gleich sind.
- 35 5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass man technische Gemische einsetzt, welche die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und die Fettalkohole im Gewichtsverhältnis 50 : 50 bis 10 : 90 enthalten.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die technischen Gemische im ersten Schritt bis auf einen Fettalkoholgehalt von 5 bis 25 Gew.-% abreichert.
- 5 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Abreicherung in einem Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer oder Kurzwegverdampfer durchführt.
- 10 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die abgereicherten Mischungen aus Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden und Fettalkoholen mit Waschmittelinhaltsstoffen vermischt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Buildern, Co-Buildern, öl- und fettlösenden Substanzen, Bleichmitteln, Bleichmittelaktivatoren, Enzymen, Enzymstabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, optischen Aufhellern, Polymeren, Entschäumen, Sprengmitteln, Duftstoffen und anorganischen Salzen.
- 15 9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Waschmittelzusatzstoffe in solchen Mengen in den Mischer oder Extruder eindosiert, dass Granulate entstehen, welche 30 bis 60 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside enthalten.
- 20 10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Vermischung in einem Lödige-Mischer oder einem VRV-Trockner durchführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter I Application No
PCT/EP 01/04084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D11/00 C11D1/66 C11D3/20 C11D17/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 03165 A (HENKEL) 30 January 1997 (1997-01-30) cited in the application claims 1,2,4-8 page 5 -page 7	1,2,4-10
A	WO 97 10324 A (HENKEL) 20 March 1997 (1997-03-20) cited in the application claims 1,2,4-6	1,2,4-10
A	WO 93 22917 A (HENKEL) 25 November 1993 (1993-11-25) claim 1	1-3
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 September 2001

Date of mailing of the international search report

12/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serbetsoglou, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr I Application No

PCT/EP 01/04084

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	"VERDICKUNGSMITTEL FÜR ALKYLGLUCOSIDHALTIGE TENSIDFORMULIERUNGEN" March 1997 (1997-03) , RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS , HAMPSHIRE, GB, NR. 39549, PAGE(S) 189-190 XP000698580 ISSN: 0374-4353 the whole document ----	1-3
A	US 5 866 530 A (SCHMID ET AL) 2 February 1999 (1999-02-02) claims 1,2 ----	1,2
A	WO 95 22595 A (HENKEL) 24 August 1995 (1995-08-24) page 8 -page 9; claims 1,2 ----	1,2
A	DE 43 25 308 A (HENKEL) 2 February 1995 (1995-02-02) claims 1-4 -----	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter:

Application No

PCT/EP 01/04084

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9703165 A	30-01-1997	DE 19524464 A AU 6516096 A DE 59603236 D EP 0837923 A ES 2138826 T US 6030937 A	16-01-1997 10-02-1997 04-11-1999 29-04-1998 16-01-2000 29-02-2000
WO 9710324 A	20-03-1997	DE 19534371 C AT 199739 T AU 705908 B AU 6987496 A CA 2232133 A CN 1196083 A DE 59606601 D DK 863979 T EP 0863979 A ES 2156291 T JP 11512464 T NO 980140 A NZ 318397 A PL 324862 A	20-02-1997 15-03-2001 03-06-1999 01-04-1997 20-03-1997 14-10-1998 19-04-2001 16-07-2001 16-09-1998 16-06-2001 26-10-1999 13-01-1998 28-05-1999 22-06-1998
WO 9322917 A	25-11-1993	US 5385750 A AU 4237793 A CA 2135637 A EP 0639943 A JP 7508024 T MX 9302843 A	31-01-1995 13-12-1993 25-11-1993 01-03-1995 07-09-1995 28-02-1994
US 5866530 A	02-02-1999	DE 19543990 A WO 9720018 A EP 0876454 A	28-05-1997 05-06-1997 11-11-1998
WO 9522595 A	24-08-1995	DE 4405213 A	24-08-1995
DE 4325308 A	02-02-1995	NONE	

Interr es Aktenzeichen
PCT/EP 01/04084

IPK 7 C11D11/00 C11D1/66 C11D3/20 C11D17/06

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>"VERDICKUNGSMITTEL FÜR ALKYLGLUCOSIDHALTIGE TENSIDFORMULIERUNGEN" März 1997 (1997-03) , RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS , HAMPSHIRE, GB, NR. 39549, PAGE(S) 189-190 XP000698580 ISSN: 0374-4353 das ganze Dokument ----</p>	1-3
A	<p>US 5 866 530 A (SCHMID ET AL) 2. Februar 1999 (1999-02-02) Ansprüche 1,2 ----</p>	1,2
A	<p>W0 95 22595 A (HENKEL) 24. August 1995 (1995-08-24) Seite 8 -Seite 9; Ansprüche 1,2 ----</p>	1,2
A	<p>DE 43 25 308 A (HENKEL) 2. Februar 1995 (1995-02-02) Ansprüche 1-4 -----</p>	1,2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern s Aktenzeichen

PCT/EP 01/04084

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9703165 A	30-01-1997	DE 19524464 A AU 6516096 A DE 59603236 D EP 0837923 A ES 2138826 T US 6030937 A	16-01-1997 10-02-1997 04-11-1999 29-04-1998 16-01-2000 29-02-2000
WO 9710324 A	20-03-1997	DE 19534371 C AT 199739 T AU 705908 B AU 6987496 A CA 2232133 A CN 1196083 A DE 59606601 D DK 863979 T EP 0863979 A ES 2156291 T JP 11512464 T NO 980140 A NZ 318397 A PL 324862 A	20-02-1997 15-03-2001 03-06-1999 01-04-1997 20-03-1997 14-10-1998 19-04-2001 16-07-2001 16-09-1998 16-06-2001 26-10-1999 13-01-1998 28-05-1999 22-06-1998
WO 9322917 A	25-11-1993	US 5385750 A AU 4237793 A CA 2135637 A EP 0639943 A JP 7508024 T MX 9302843 A	31-01-1995 13-12-1993 25-11-1993 01-03-1995 07-09-1995 28-02-1994
US 5866530 A	02-02-1999	DE 19543990 A WO 9720018 A EP 0876454 A	28-05-1997 05-06-1997 11-11-1998
WO 9522595 A	24-08-1995	DE 4405213 A	24-08-1995
DE 4325308 A	02-02-1995	KEINE	